

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/037410 A1(51) 国際特許分類: B01J 23/44, 37/16,  
C07C 51/21, 57/045, B22F 9/24, 1/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013708

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 27 日 (27.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-312493  
2002 年 10 月 28 日 (28.10.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱  
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号  
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 二宮 航 (NI-  
NOMIYA, Wataru) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県 大竹市  
御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 藤森 祐治 (FUJIMORI, Yuji)  
[JP/JP]; 〒739-0693 広島県 大竹市 御幸町 2 0 番 1 号  
三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima  
(JP). 竹田 明男 (TAKEDA, Akio) [JP/JP]; 〒739-0693  
広島県 大竹市 御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株  
式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 河藤 誠一  
(KAWATO, Seichi) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県 大竹市  
御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研  
究所内 Hiroshima (JP). 泉 仁子 (IZUMI, Jinko) [JP/JP];  
〒461-8677 愛知県 名古屋市東区 砂田橋四丁目 1 番  
6 0 号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内 Aichi  
(JP).(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外 (MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒  
107-0052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号 第 1 6 興  
和ビル 8 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, SG, US.

添付公開書類:  
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: CARBON INTERSTICED METALLIC PALLADIUM, PALLADIUM CATALYST AND METHOD FOR PREPARA-  
TION THEREOF, AND METHOD FOR PRODUCING  $\alpha$ ,  $\beta$ -UNSATURATED CARBOXYLIC ACID(54) 発明の名称: 炭素侵入型パラジウム金属、パラジウム触媒、及びこれらの製造方法、並びに、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和  
カルボン酸の製造方法(57) Abstract: A metallic palladium having carbon as an interstitial atom which comprises the interstitial carbon in an amount of  
0.16 mole or more relative to 1.0 mole of metallic palladium; a metallic palladium having carbon as an interstitial atom which exhibits  
a value of 2.270 Å or more as the crystal face interval of the (111) face of the palladium; and a suitable method for preparing the above  
metallic palladium having an interstitial carbon, which comprises reducing a palladium compound having a chlorine content of 0 to  
300 ppm to form metallic palladium. The metallic palladium having an interstitial carbon can provide an advantageous palladium  
catalyst for use in, for example, the reaction of production of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carboxylic acid.(57) 要約: 炭素侵入量がパラジウム金属 1.0 モルに対して 0.16 モル以上である炭素侵入型パラジウム金属、  
及び、パラジウム金属の (111) 面の結晶面間隔として、2.270 Å 以上となる結晶面間隔を有する炭素侵入  
型パラジウム金属は、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸製造反応等に用いるパラジウム触媒の原料として有用なものとな  
る。この炭素侵入型パラジウム金属は、塩素含有率が 0 ~ 300 ppm のパラジウム化合物中のパラジウムを還元  
することで、好適に製造することができる。

WO 2004/037410 A1

## 明 細 書

炭素侵入型パラジウム金属、パラジウム触媒、及びこれらの製造方法、  
並びに、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸の製造方法

### 技術分野

本発明は、炭素侵入型パラジウム金属およびその炭素侵入型パラジウム金属を含む $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸製造用等のパラジウム触媒、炭素侵入型パラジウム金属の製造方法およびパラジウム触媒の製造方法、並びに、そのパラジウム触媒を用いた $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸の製造方法に関する。

### 背景技術

XRDパターンのデータベースJCPDSによれば、一般的なパラジウム0価金属の(111)面の結晶面間隔は2.246 Å (回折角； $2\theta = 40.12^\circ$ )である。

パラジウム金属には製造方法・条件等によっては、内部に炭素が侵入することが知られている。例えば、J. Am. Chem. Soc., 107(1985), p4547-4548. には、気相でのエチレン、アセチレン、一酸化炭素との相互作用によりパラジウム黒への炭素侵入が起きることが記載されている。また、J. Phys. Chem. B, 101(1997), p5470-5472. には、超音波照射による水溶液中での炭素侵入型パラジウムナノ粒子の調製方法が記載されている。しかしながら、これらの方法で調製される炭素侵入型パラジウム金属の炭素侵入量はパラジウム金属1.0モルに対して0.15モル以下である。また、これらの方法では、200℃以上の高温処理や高出力超音波の照射などの厳しい調製条件によって、炭素侵入型パラジウム金属が調製されている。

一方、パラジウム金属は各種反応の触媒として利用されていることが知られている。例えば、特開昭60-139341号公報、特開昭60-139643号公報および特開昭60-155148号公報には、パラジウム金属を含むパラジウム触媒の存在下、オレフィンまたは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドを分子状酸素により液相酸化することで $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を製造する方法が開示されており

、そのパラジウム触媒は炭素数3～6のオレフィンでパラジウム化合物を還元して製造できることが開示されている。

また、工業化学雑誌74巻4号(1971),p134-139.には、塩化パラジウム水溶液から調製したパラジウム黒触媒を用いて水中でプロピレンの液相酸化反応を行う方法が記載されている。Catalysis Today,3(1988),p245-258.には、活性炭担持パラジウム触媒を用いてプロピレン、1-ブテン、2-ブテンおよびイソブチレンを選択酸化させる方法が記載されている。特開昭56-59722号公報には、モリブデン化合物の水溶液とパラジウム触媒を用いて液相中でオレフィンを分子状酸素で酸化して $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドおよび $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を製造する方法が記載されており、パラジウム触媒の原料としては、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、酸化パラジウムが使用できることが記載されている。

本願発明者らの検討によれば、上述のようなパラジウム触媒の原料である、塩化パラジウム、酢酸パラジウム等のパラジウム化合物には、通常300ppm越える塩素が含まれている。このようなパラジウム化合物を使用して調製したパラジウム金属の炭素侵入量は実質的に0であり、パラジウム金属の(111)面の結晶面間隔は2.246Å程度である。

また、国際公開WO02/083299号公報には酢酸パラジウムを還元して調製されたX線回折パターンのd値が約2.30Åの実質的に非晶質のパラジウム金属触媒を用いて、アクリル酸およびメタクリル酸を製造する方法が記載されている。本願発明者らがこの文献の実施例を追試したところ、反応成績の算出において考慮されていない多くのポリマーやオリゴマーが生成していた。これらの生成量を考慮すると、この文献の実施例欄に記載の反応成績はより低くなる。

#### <先行文献リスト>

特開昭60-139341号公報

特開昭60-139643号公報

特開昭60-155148号公報

特開昭56-59722号公報

J. Am. Chem. Soc., 107(1985), p4547-4548

J. Phys. Chem. B, 101(1997), p5470-5472

工業化学雑誌74巻4号(1971),p134-139

Catalysis Today,3(1988),p245-258

国際公開WO 0 2 / 0 8 3 2 9 9 号公報

### 発明の開示

上述した文献に開示されたパラジウム触媒は、各種の反応、特にオレフィンまたは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドを分子状酸素により液相酸化することで $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を製造する反応に用いた場合の反応成績が十分でない。

本発明は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸製造反応等の各種の反応の触媒となるパラジウム触媒として有用な炭素侵入型パラジウム金属およびその炭素侵入型パラジウム金属を含む $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸製造用等のパラジウム触媒、これらの製造方法、並びに、そのパラジウム触媒を用いた $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸の製造方法を提供することを目的とする。

すなわち、本発明は、炭素侵入量がパラジウム金属1.0モルに対して0.16モル以上である炭素侵入型パラジウム金属である。また、X線回折分析により測定される回折角から算出したパラジウム金属の(111)面の結晶面間隔の値が2.270 Å以上である炭素侵入型パラジウム金属である。

本発明は、上記の炭素侵入型パラジウム金属を含むパラジウム触媒、特に、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸製造用のパラジウム触媒である。

本発明は、塩素含有率が0～300 ppmのパラジウム化合物を溶媒に溶解したパラジウム化合物溶液中で、該パラジウム化合物中のパラジウムを還元する工程を有する炭素侵入型パラジウム金属の製造方法である。

この炭素侵入型パラジウム金属の製造方法において、前記工程を $-5 \sim 150^{\circ}\text{C}$ で行うことが好ましい。また、前記溶媒が、有機溶媒、又は、水と有機溶媒の混合溶媒であることが好ましい。前記有機溶媒が、カルボン酸類、ケトン類およびアルコール類からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことがより好ましい。

この炭素侵入型パラジウム金属の製造方法では、前記工程における還元を還元剤により行うことが好ましい。前記還元剤が、炭素数2～6のオレフィン類であ

ることがより好ましい。

このような炭素侵入型パラジウム金属の製造方法は、上述のように規定される本発明の炭素侵入型パラジウム金属の製造する方法として好適である。

本発明は、上記の炭素侵入型パラジウム金属の製造方法を含むパラジウム触媒の製造方法である。

本発明は、液相中でオレフィンまたは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドを分子状酸素で酸化して $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸とする反応を、上記の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸製造用のパラジウム触媒の存在下で行う $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸の製造方法である。

本発明の炭素侵入型パラジウム金属は各種反応の触媒となるパラジウム触媒として有用であり、特に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸製造用のパラジウム触媒として有用である。また、本発明の炭素侵入型パラジウム金属およびパラジウム触媒の製造方法によれば、前述のような炭素侵入型パラジウム金属およびパラジウム触媒を製造することができる。さらに、この炭素侵入型パラジウム金属を含むパラジウム触媒の存在下、液相中でオレフィンまたは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドを分子状酸素で酸化することで、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を高収率で製造することができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例1で調製した炭素侵入型パラジウム金属のX線回折分析チャートである。

図2は、実施例2で調製した炭素侵入型パラジウム金属のX線回折分析チャートである。

図3は、比較例1で調製したパラジウム金属のX線回折分析チャートである。

図4は、比較例2で調製したパラジウム金属のX線回折分析チャートである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の炭素侵入型パラジウム金属は、炭素侵入量がパラジウム金属1.0モルに対して0.16モル以上である炭素侵入型パラジウム金属である。この炭素

侵入量は、0.19モル以上が好ましく、0.22モル以上がより好ましく、0.25モル以上が特に好ましい。また、この炭素侵入量は、0.81モル以下が好ましく、0.78モル以下がより好ましく、0.75モル以下が特に好ましい。なお、炭素侵入量は、元素分析により炭素侵入型パラジウム金属中の炭素を定量することで求めることができる。

ところで、パラジウム金属へ炭素が侵入するとパラジウム金属の(111)面の結晶面間隔が広がることがX線回折分析(XRD)によって観察される。これは、パラジウム金属への炭素侵入量が多いほどパラジウム金属の(111)面の結晶面間隔が広い部分の割合が増加するためと推定される。すなわち、本発明の炭素侵入型パラジウム金属は、X線回折分析により測定される回折角から算出したパラジウム金属の(111)面の結晶面間隔の値が $2.270\text{ \AA}$ 以上(回折角; $2\theta \leq 39.68^\circ$ )となるものである。この結晶面間隔の値は、 $2.272\text{ \AA}$ 以上(回折角; $2\theta \leq 39.64^\circ$ )であることが好ましい。また、この結晶面間隔の値は、 $2.290\text{ \AA}$ 以下(回折角; $2\theta \geq 39.32^\circ$ )であることが好ましい。なお、XRD測定により測定される、パラジウム金属の(111)面の結晶面間隔に対応する回折角は、通常 $38.9 \sim 40.2^\circ$ に観察される。XRD測定により測定される回折角がこの範囲に2つ以上観察される場合、そのうち最も小さい回折角から算出されたパラジウム金属の(111)面の結晶面間隔の値が上記の条件を満たせばよい。

上述のような本発明の炭素侵入型パラジウム金属の製造方法は特に限定されないが、例えば、パラジウム化合物を溶媒に溶解したパラジウム化合物溶液中で、パラジウム化合物中のパラジウムを還元する方法、パラジウム化合物を粉末のまま熱処理する方法、酸化状態のパラジウムを熱処理などにより処理する方法等が挙げられる。中でも、触媒調製の容易さと再現性の点で、パラジウム化合物を溶媒に溶解したパラジウム化合物溶液中で、パラジウム化合物中のパラジウムを還元する方法が好ましく、以下、この方法について詳細に説明する。

パラジウム化合物は、塩素含有率が $0 \sim 300\text{ ppm}$ のものが好ましい。塩素含有率は低いほど目的とするパラジウム金属の(111)面の結晶面間隔が広がる傾向がある。塩素含有率の上限については、 $200\text{ ppm}$ 以下がより好ましく

、150 ppm以下がさらに好ましく、100 ppm以下が特に好ましい。また塩素含有率の下限については、10 ppm以上がより好ましく、20 ppm以上がさらに好ましく、30 ppm以上が特に好ましい。パラジウム化合物としては、例えば、酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、ビスアセチルアセトナートパラジウム等のパラジウム塩、酸化パラジウム等のパラジウム酸化物等が挙げられ、中でも、溶媒への溶解性や熱分解の容易性の点でパラジウム塩が好ましく、特に酢酸パラジウムが好ましい。ただし、市販されている工業グレードのパラジウム化合物の塩素含有率は通常300 ppmを越えているため、パラジウム化合物の選定に際しては、その塩素含有率を十分考慮することが好ましい。また、塩素含有率の高い市販のパラジウム化合物を活性炭吸着等の処理をして、塩素含有率を低減したパラジウム化合物を使用してもよい。

このような塩素含有量が少ないパラジウム化合物を用いた本発明の炭素侵入型パラジウム金属の製造方法によれば、前述のような炭素侵入型パラジウム金属を好適に製造できる。なお、所望の炭素侵入量となる炭素侵入型パラジウム金属は、パラジウム化合物の塩素含有量、製造条件（溶媒の塩素含有量等）を適宜選定することで製造することができる。

パラジウム化合物を溶解する溶媒としては、例えば、水；カルボン酸類、ケトン類、エステル類、アルコール類等の有機溶媒；水と有機溶媒の混合溶媒等が挙げられる。中でも、有機溶媒、又は、水と有機溶媒の混合溶媒が好ましい。

有機溶媒は、カルボン酸類、ケトン類およびアルコール類からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、炭素数2～6のカルボン酸類、炭素数3～6のケトン類およびターシャリーブタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことがより好ましく、炭素数2～6のカルボン酸類を含むことが特に好ましい。炭素数2～6のカルボン酸類は、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、*iso*-酪酸、*n*-吉草酸および*iso*-吉草酸からなる群から選ばれる少なくとも1つが好ましい。中でも*n*-吉草酸が特に好ましい。炭素数3～6のケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。有機溶媒は、パラジウム塩の溶解性を考慮して適宜選択すればよい。

水と有機溶媒の混合溶媒は、水と上記のような有機溶媒の混合溶媒が好ましい。混合溶媒は、均一な状態であることが望ましいが、不均一な状態であっても差し支えない。混合溶媒中の水の量は特に限定されず、任意の量とすることができるが、水と有機溶媒の合計質量に対して、1質量%以上が好ましく、2質量%以上がより好ましく、4質量%以上がさらに好ましく、8質量%以上が特に好ましく、10質量%以上が最も好ましい。また、混合溶媒中の水の量は、水と有機溶媒の合計質量に対して、60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましく、40質量%以下がさらに好ましく、30質量%以下が特に好ましく、20質量%以下が最も好ましい。

目的の炭素侵入型パラジウム金属にパラジウム以外の金属を含有させる場合は、パラジウム化合物溶液にその金属の金属化合物を溶解させておく方法が利用できる。炭素侵入型パラジウム金属を含むパラジウム触媒の触媒活性の観点から、炭素侵入型パラジウム金属におけるパラジウム以外の金属が50原子%以下となる量であることが好ましい。また、パラジウム以外の金属の金属化合物に含まれる塩素化合物は少ないほど好ましい。

パラジウム化合物溶液中のパラジウム化合物濃度は特に限定されないが、0.2質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましい。また、パラジウム化合物濃度は、10質量%以下が好ましく、4質量%以下がより好ましい。パラジウム化合物溶液中の塩素濃度は5ppm以下が好ましく、3ppm以下がより好ましい。

パラジウム化合物中のパラジウムは、各種の還元剤によって還元できる。還元剤は特に限定されないが、例えば、ヒドラジン、ホルマリン、水素化ホウ素ナトリウム、水素、蟻酸、蟻酸の塩、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、1,3-ブタジエン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、シクロヘキセン、アリルアルコール、メタリルアルコール、アクロレインおよびメタクロレイン等が挙げられる。還元剤としては、炭素数2~6のオレフィン類が好ましく、プロピレン、イソブチレン、1-ブテンおよび2-ブテンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。



還元剤が気体の場合、パラジウム化合物中のパラジウムの還元はオートクレープ等の加圧装置中で行うことが好ましい。その際、加圧装置の内部は還元剤で加圧する。その圧力は通常0.1～1.0 MPa（ゲージ圧）である。

また、還元剤が液体又は固体の場合は、パラジウムの還元を行う装置に制限はなく、パラジウム化合物溶液中に還元剤を添加することで行うことができる。このときの還元剤の使用量は特に限定されないが、パラジウム化合物1モルに対して通常1～50モル程度である。

パラジウムを還元する際の温度は特に限定されないが、その下限については、 $-5^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、 $0^{\circ}\text{C}$ 以上がより好ましく、 $10^{\circ}\text{C}$ 以上がさらに好ましく、 $15^{\circ}\text{C}$ 以上が特に好ましい。また、還元温度の上限については、 $150^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、 $50^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましく、 $45^{\circ}\text{C}$ 以下がさらに好ましく、 $40^{\circ}\text{C}$ 以下が特に好ましい。

このような方法によりパラジウム化合物中のパラジウムを還元することで、パラジウム化合物溶液中に0価のパラジウム金属が析出する。同時に炭素がパラジウム金属中に侵入し、所望の炭素侵入量となる炭素侵入型パラジウム金属が得られる。炭素侵入型パラジウム金属は、適宜溶媒で洗浄され、遠心分離やろ過等の固液分離手段により溶媒から分離される。分離された炭素侵入型パラジウム金属は適宜乾燥される。

本発明のパラジウム触媒は、上述のような炭素侵入型パラジウム金属を含むものであり、炭素侵入型パラジウム金属そのもの（非担持型パラジウム触媒）でも良く、活性炭等に担持させた担持型パラジウム触媒でも良い。担持型パラジウム触媒を製造する場合は、上述のパラジウム化合物溶液中に活性炭などの担体を存在させる方法、炭素侵入型パラジウム金属を製造した後に活性炭などの担体に担持させる方法等が採用できる。

本発明のパラジウム触媒は、上述のような炭素侵入型パラジウム金属を含むものであるが、パラジウム触媒に含まれる場合の炭素侵入型パラジウム金属の炭素侵入量は、パラジウム金属1.0モルに対して、通常0.16モル以上であり、0.19モル以上が好ましく、0.22モル以上がより好ましく、0.25モル以上が特に好ましい。また、この炭素侵入量は、0.81モル以下が好ましく、

0.78モル以下がより好ましく、0.75モル以下が特に好ましい。

パラジウム触媒は、実質的に炭素の侵入していないパラジウム金属を含んでいても良い。このとき、パラジウム触媒に含まれる炭素侵入型パラジウム金属と実質的に炭素の侵入していないパラジウム金属の合計量を100質量部としたとき、炭素侵入型パラジウム金属が30質量部以上であることが好ましい。

パラジウム触媒は、適宜溶媒で洗浄され、遠心分離やろ過等の固液分離手段により溶媒から分離される。分離されたパラジウム触媒は適宜乾燥される。

このようにして、本発明のパラジウム触媒が得られる。

このような本発明のパラジウム触媒は、例えば、液相中でオレフィンまたは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドを分子状酸素で酸化して $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸とする反応（以下、液相酸化ともいう。）の触媒として好適に使用することができる。

パラジウム触媒は、あらかじめ活性化処理してもよい。活性化の方法は特に限定されず、例えば、水素気流中の還元雰囲気下で加熱する方法が一般的である。

次に、本発明のパラジウム触媒を用いて $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を製造する方法について説明する。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸の製造方法としては、液相中で、原料であるオレフィンまたは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドを分子状酸素で酸化して、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸とする反応を、本発明のパラジウム触媒の存在下で行う方法が好ましい。このような方法によれば、高収率で $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を製造可能となる。

オレフィンとしては、例えば、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、2-ブテン等が挙げられる。また、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドとしては、例えば、アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド（ $\beta$ -メチルアクロレイン）、シンナムアルデヒド（ $\beta$ -フェニルアクロレイン）等が挙げられる。

製造される $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸は、原料がオレフィンの場合、オレフィンと同一炭素骨格を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸であり、原料が $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドの場合、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドのアルデヒド基がカルボキシル基となった $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸である。具体的には、原料がプロピレンまたはアクロレインの場合アクリル酸が得られ、原料がイソブチレンまたはメタ

クロレインの場合メタクリル酸が得られる。

本発明のパラジウム触媒は、プロピレンまたはアクロレインからアクリル酸、イソブチレンまたはメタクロレインからメタクリル酸を製造する液相酸化に特に好適である。

原料のオレフィンまたは $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルデヒドには、不純物として飽和炭化水素および／または低級飽和アルデヒド等が少々含まれていてもよい。

液相酸化反応に用いる分子状酸素の源は、空気が経済的であり好ましいが、純酸素または純酸素と空気の混合ガスを用いることもでき、必要であれば、空気または純酸素を窒素、二酸化炭素、水蒸気等で希釈した混合ガスを用いることもできる。この空気等のガスは、通常オートクレーブ等の反応容器内に加圧状態で供給される。

液相酸化に用いる溶媒は特に限定されないが、水；アルコール類；ケトン類；有機酸類；有機酸エステル類；炭化水素類等が使用できる。アルコール類としては、例えば、ターシャリーブタノール、シクロヘキサノール等が挙げられる。ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。有機酸類としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、*iso*-酪酸、*n*-吉草酸、*iso*-吉草酸等が挙げられる。有機酸エステル類としては、例えば、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等が挙げられる。炭化水素類としては、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン等が挙げられる。液相酸化に用いる溶媒は、炭素数2～6の有機酸類、炭素数3～6のケトン類、ターシャリーブタノールが好ましく、特に酢酸、*n*-吉草酸が好ましい。溶媒は1種でも、2種以上の混合溶媒でもよい。また、アルコール類、ケトン類、有機酸類および有機酸エステル類からなる群から選ばれる少なくとも1種を使用する場合は、水との混合溶媒とすることが好ましい。混合溶媒中の水の量は特に限定されないが、混合溶媒の質量に対して、下限は2質量%以上が好ましく、5質量%以上より好ましい。また、上記水の量の上限は70質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。混合溶媒は、均一であることが望ましいが、不均一な状態で用いても差し支えない。

液相酸化反応は、連続式、バッチ式の何れの形式で行ってもよいが、生産性を

考慮すると連続式が好ましい。

液相酸化を行う反応液中のオレフィンまたは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドの量は、溶媒100質量部に対して、通常0.1質量部以上であり、好ましくは0.5質量部以上である。また、上記原料の使用量の上限は、通常80質量部以下であり、好ましくは70質量部以下である。

分子状酸素の量は、オレフィンまたは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒド1モルに対して、通常0.1モル以上であり、好ましくは0.3モル以上であり、より好ましくは0.5モル以上である。また、分子状酸素使用量の上限は、通常30モル以下であり、好ましくは25モル以下であり、より好ましくは20モル以下である。

通常、パラジウム触媒は液相酸化を行う反応液に懸濁させた状態で使用されるが、固定床で使用してもよい。反応液中のパラジウム触媒の量は、液相酸化を行う反応器内に存在する溶液100質量部に対して、その反応器内に存在するパラジウム触媒として通常0.01質量部以上であり、好ましくは0.2質量部以上である。また、触媒の使用量の上限は、通常60質量部以下、より好ましくは50質量部以下である。

液相酸化を行う温度および圧力は、用いる溶媒および原料によって適宜選択される。反応温度の下限は、通常60℃以上であり、好ましくは70℃以上であり、上限は、通常200℃以下であり、好ましくは150℃以下である。また、反応圧力の下限は、通常0.5MPa（ゲージ圧）以上、好ましくは2MPa（ゲージ圧）以上であり、上限は、通常10MPa（ゲージ圧）以下であり、好ましくは7MPa（ゲージ圧）以下である。

本発明のパラジウム触媒を用いることにより、高収率で $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を製造できる理由は明確ではないが、所望の炭素侵入量となる炭素侵入型パラジウム金属を用いることで、液相酸化を行う反応液中でのパラジウム触媒の分散性が向上するためと推定される。

#### 実施例

以下、本発明について実施例、比較例を挙げて更に具体的に説明するが、本発

明は実施例に限定されるものではない。下記の実施例および比較例中の「部」は「質量部」を意味する。

(原料および生成物の分析)

原料および生成物の分析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。オレフィンあるいは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドの反応率、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドの選択率、ポリマー・オリゴマーの選択率、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸の選択率および収率は以下のように定義される。

オレフィンあるいは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドの反応率 (%)

$$= (B/A) \times 100$$

$\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドの選択率 (%) =  $(C/B) \times 100$

$\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸の選択率 (%) =  $(D/B) \times 100$

ポリマー・オリゴマーの選択率 (%) =  $(E/B) \times 100$

$\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸の収率 (%) =  $(D/A) \times 100$

ここで、Aは供給したオレフィンあるいは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドのモル数、Bは反応したオレフィンあるいは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドのモル数、Cは生成した $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドのモル数、Dは生成した $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のモル数、Eは生成したポリマーおよびオリゴマーの総質量(単位: g)を供給したオレフィンあるいは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドの分子量で除して算出したオレフィンあるいは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒド換算のポリマーおよびオリゴマーのモル数である。ここで、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドの酸化反応の場合には、 $C/B=0$ である。

(塩素含有率の測定)

塩素含有率は、ダイオネクス社製AQ2211(商品名)(カラム; AS-12A、流速; 1.5 ml/min)によるイオンクロマトグラフ法によりパラジウム化合物中の塩素を定量することで求めた。

(炭素侵入量の測定)

炭素侵入量は、エレメンタール社製Vari oELIII(商品名)による元素分析により炭素侵入型パラジウム金属中の炭素を定量することで求めた。

(XRDにより測定される結晶面間隔の値の算出)

株式会社リガク製RU-200A（商品名）によるX線回折分析（XRD）（X線；Cu-K $\alpha$ /40kV/100mA、スキャンスピード；4°/min）を行い、得られた回折角をブラッグの条件式に代入して、パラジウム金属の（111）面の結晶面間隔の値を算出した。

#### <実施例1>

##### （炭素侵入型パラジウム金属の調製）

パラジウム化合物として酢酸パラジウム（塩素含有率62ppm、アルドリッチ社製）1.1部を、溶媒である92質量% n-吉草酸水溶液62.0部に添加し、80℃において加熱溶解した。得られた反応液を室温まで放冷し、攪拌装置を備えたオートクレーブに仕込み密閉した。回転数を1200rpmに合わせて攪拌を開始し、窒素ガスの導入と放出を数回繰り返してオートクレーブ内部を窒素置換した。その後、プロピレンガスを0.6MPa（ゲージ圧）まで導入し、ヒーターにより50℃まで昇温して1時間保持した。

その後、氷浴により20℃まで冷却し、オートクレーブ内部のガスを放出した後、オートクレーブを開放した。オートクレーブ内の反応液を遠沈管に移液し、遠心分離により炭素侵入型パラジウム金属を沈降させた後、上澄み液を除去した。80質量%酢酸水溶液を添加して遠心分離と上澄み液の除去を3回繰り返すことで炭素侵入型パラジウム金属を洗浄し、黒色の炭素侵入型パラジウム金属を得た。得られた炭素侵入型パラジウム金属の炭素侵入量はパラジウム金属1.0モルに対して0.31モルであり、XRDにより測定される回折角から算出したパラジウム金属の（111）面の結晶面間隔の値は2.282Å（2 $\theta$ =39.46°）であった。なお、得られたXRDチャートを図1に示す。

##### （パラジウム触媒の性能評価）

攪拌装置を備えたオートクレーブに、液相酸化の溶媒としてp-メトキシフェノールを200ppm含有する80質量%酢酸水溶液150部を仕込み、上記の炭素侵入型パラジウム金属0.5部をパラジウム触媒として分散させた。さらに液相酸化する原料としてメタクロレイン5.0部を添加した。オートクレーブを密閉した後、攪拌回転数400rpmで攪拌を開始し、ヒーターにより90℃まで昇温した。90℃に達した時点で3.5MPa（ゲージ圧）まで空気を導入し

攪拌回転数を1000rpmに増加させて、そのまま40分間保持することで液相酸化反応を実施した。

反応終了後、氷浴により20℃まで冷却した。また、オートクレーブのガス出口には、冷水を入れた吸収管とガス捕集袋をこの順に取り付けた。オートクレーブのガス出口を開くことで、ガスを回収しながらオートクレーブ内の圧力を開放した。オートクレーブ内の反応液を遠沈管に移液し、遠心分離によりパラジウム触媒を沈降させた。上澄み液をPTFE製のメンブレンフィルター（孔径：0.5μm）に通して回収した。

この結果、メタクロレイン反応率83.5%、メタクリル酸選択率76.8%、ポリマー・オリゴマー選択率5.3%およびメタクリル酸収率64.1%であった。

#### <実施例2>

パラジウム化合物として酢酸パラジウム（塩素含有率80ppm、田中貴金属社製）1.0部を用い、溶媒として93質量%n-吉草酸水溶液150部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして炭素侵入型パラジウム金属の調製を行った。得られた炭素侵入型パラジウム金属の炭素侵入量はパラジウム金属1.0モルに対して0.32モルであり、XRDにより測定される回折角から算出したパラジウム金属の（111）面の結晶面間隔の値は2.281Å（ $2\theta = 39.48^\circ$ ）であった。なお、得られたXRDチャートを図2に示す。

この炭素侵入型パラジウム金属をパラジウム触媒として使用すること以外は、実施例1と同様にして、パラジウム触媒の性能評価を行った。この結果、メタクロレイン反応率86.4%、メタクリル酸選択率72.5%、ポリマー・オリゴマー選択率8.0%およびメタクリル酸収率62.6%であった。

#### <実施例3>

実施例1の手順で調製した炭素侵入型パラジウム金属を85質量%酢酸水溶液50部に分散し、さらに活性炭（比表面積；840m<sup>2</sup>/g、細孔容積；0.42cc/g、平均細孔径；2.0nm）5.0部を添加して20℃にて1時間攪拌した。得られた分散液を窒素気流下にて吸引ろ過して、活性炭担持パラジウム触媒を得た。この活性炭担持パラジウム触媒のパラジウム担持率は10質量%で

あった。

この活性炭担持パラジウム触媒 5.5 質量部をパラジウム触媒として使用し、液相酸化の溶媒として p-メトキシフェノールを 200 ppm 含有する 75 質量%酢酸水溶液 150 部を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に、パラジウム触媒の性能評価を行った。この結果、メタクロレイン反応率 85.3%、メタクリル酸選択率 75.2%、ポリマー・オリゴマー選択率 6.5% およびメタクリル酸収率 64.1% であった。

#### <実施例 4>

実施例 1 の炭素侵入型パラジウム金属をパラジウム触媒として用いて、液相酸化の溶媒として p-メトキシキノン を 200 ppm 含有する 70 質量%ターシャリーブタノール 150 部を用い、液相酸化する原料として液化イソブチレン 6.5 部を用い、空気を 3.5 MPa (ゲージ圧) まで導入する代わりに窒素を 0.6 MPa (ゲージ圧) まで導入後 40 体積%の酸素を含有する酸素/窒素混合ガスを 3.5 MPa (ゲージ圧) までを導入したこと以外は、実施例 1 と同様に、パラジウム触媒の性能評価を行った。この結果、イソブチレン反応率 43.5%、メタクロレイン選択率 37.9%、メタクリル酸選択率 8.6%、ポリマー・オリゴマー選択率 15.8% およびメタクリル酸収率 3.7% であった。

#### <比較例 1>

パラジウム化合物として酢酸パラジウム (塩素含有率 480 ppm、PMC 社製) 1.0 部を用い、溶媒として 90 質量% n-吉草酸水溶液 150 部を用いたこと以外は、実施例 1 の炭素侵入型パラジウム金属の調製方法と同様の調製を行った。得られたパラジウム金属の炭素侵入量はパラジウム金属 1.0 モルに対して 0.07 モルであった。また、XRD により測定される回折角から算出したパラジウム (111) 面の結晶面間隔の値は 2.264 Å ( $2\theta = 39.78^\circ$ ) であった。なお、得られた XRD チャートを図 3 に示す。

このパラジウム金属をパラジウム触媒として使用すること以外は、実施例 1 と同様に、パラジウム触媒の性能評価を行った。この結果、メタクロレイン反応率 71.3%、メタクリル酸選択率 48.0%、ポリマー・オリゴマー選択率 21.5% およびメタクリル酸収率 34.2% であった。



### <比較例 2>

パラジウム化合物として酢酸パラジウム（塩素含有率 1100 ppm、エヌイーケムキャット社製）1.0部を用い、溶媒として93質量% *n*-吉草酸水溶液150部を用いたこと以外は、実施例1の炭素侵入型パラジウム金属の調製方法と同様の調製を行った。得られたパラジウム金属の炭素侵入量は実質的に0であり、炭素侵入は観測されなかった。また、XRDにより測定される回折角から算出したパラジウム（111）面の結晶面間隔の値は2.244 Å（ $2\theta = 40.16^\circ$ ）であった。なお、得られたXRDチャートを図4に示す。

このパラジウム金属をパラジウム触媒として使用すること以外は、実施例1と同様にして、パラジウム触媒の性能評価を行った。この結果、メタクロレイン反応率32.9%、メタクリル酸選択率42.8%、ポリマー・オリゴマー選択率36.0%およびメタクリル酸収率14.1%であった。

### <比較例 3>

比較例1の手順で調製したパラジウム金属を用いて、実施例3と同様な方法により活性炭担持パラジウム触媒を得た。反応溶媒として75%酢酸水溶液150部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、触媒性能評価を行なった。この結果、メタクロレイン反応率72.5%、メタクリル酸選択率46.0%、ポリマー・オリゴマー選択率22.2%およびメタクリル酸収率33.4%であった。

### <比較例 4>

比較例1のパラジウム金属をパラジウム触媒として用いて、窒素を0.6 MPa（ゲージ圧）まで導入した後空気を3.5 MPa（ゲージ圧）まで導入したこと以外は実施例4と同様にしてパラジウム触媒の性能評価を行った。この結果、イソブチレン反応率23.6%、メタクロレイン選択率10.2%、メタクリル酸選択率2.5%、ポリマー・オリゴマー選択率54.7%およびメタクリル酸収率0.6%であった。

以上の結果を表1、2にまとめて示す。

表1

	炭素侵入量 (C/Pd)	マクロレイン 反応率 (%)	マクリル酸 選択率 (%)	ポリマー・オリゴマー 選択率 (%)	マクリル酸 収率 (%)
実施例1	0.31	83.5	76.8	5.3	64.1
実施例2	0.32	86.4	72.5	8.0	62.6
実施例3	0.31	85.3	75.2	6.5	64.1
比較例1	0.07	71.3	48.0	21.5	34.2
比較例2	0	32.9	42.8	36.0	14.1
比較例3	0.07	72.5	46.0	22.2	33.4

表2

	炭素侵入量 (C/Pd)	イブチレン 反応率 (%)	マクロレイン 選択率 (%)	マクリル酸 選択率 (%)	ポリマー・オリゴマー 選択率 (%)	マクリル酸 収率 (%)
実施例4	0.31	43.5	37.9	8.6	15.8	3.7
比較例4	0.07	23.6	10.2	2.5	54.7	0.6

このように、本発明の炭素侵入型パラジウム金属を含むパラジウム触媒を用いることで、オレフィンまたは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドを液相酸化により $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を高収率で製造できることが判明した。

#### 産業上の利用の可能性

本発明の炭素侵入型パラジウム金属を含むパラジウム触媒は、例えば、オレフィンまたは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドを液相酸化により $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を得るための反応に用いた場合の触媒活性が高く、このパラジウム触媒を用いることで、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を高収率で製造できる。

## 請 求 の 範 囲

1. 炭素侵入量がパラジウム金属 1.0 モルに対して 0.16 モル以上である炭素侵入型パラジウム金属。
2. X線回折分析により測定される回折角から算出したパラジウム金属の(111)面の結晶面間隔の値が 2.270 Å 以上である炭素侵入型パラジウム金属。
3. 請求項 1 または 2 記載の炭素侵入型パラジウム金属を含むパラジウム触媒。
4.  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸製造用である請求項 3 記載のパラジウム触媒。
5. 塩素含有率が 0 ~ 300 ppm のパラジウム化合物を溶媒に溶解したパラジウム化合物溶液中で、該パラジウム化合物中のパラジウムを還元する工程を有する炭素侵入型パラジウム金属の製造方法。
6. 前記工程を -5 ~ 150 °C で行う請求項 5 記載の炭素侵入型パラジウム金属の製造方法。
7. 前記溶媒が、有機溶媒、又は、水と有機溶媒の混合溶媒である請求項 5 または 6 記載の炭素侵入型パラジウム金属の製造方法。
8. 前記有機溶媒が、カルボン酸類、ケトン類およびアルコール類からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 7 記載の炭素侵入型パラジウム金属の製造方法。
9. 前記工程における還元を還元剤により行う請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載

の炭素侵入型パラジウム金属の製造方法。

10. 前記還元剤が炭素数2～6のオレフィン類である請求項9記載の炭素侵入型パラジウム金属の製造方法。

11. 請求項1または2記載の炭素侵入型パラジウム金属を製造する請求項5～10のいずれかに記載の炭素侵入型パラジウム金属の製造方法。

12. 請求項5～11のいずれかに記載の炭素侵入型パラジウム金属の製造方法を含むパラジウム触媒の製造方法。

13. 液相中でオレフィンまたは $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルデヒドを分子状酸素で酸化して $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸とする反応を、請求項4記載のパラジウム触媒の存在下で行う $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸の製造方法。

## 図 面

図 1

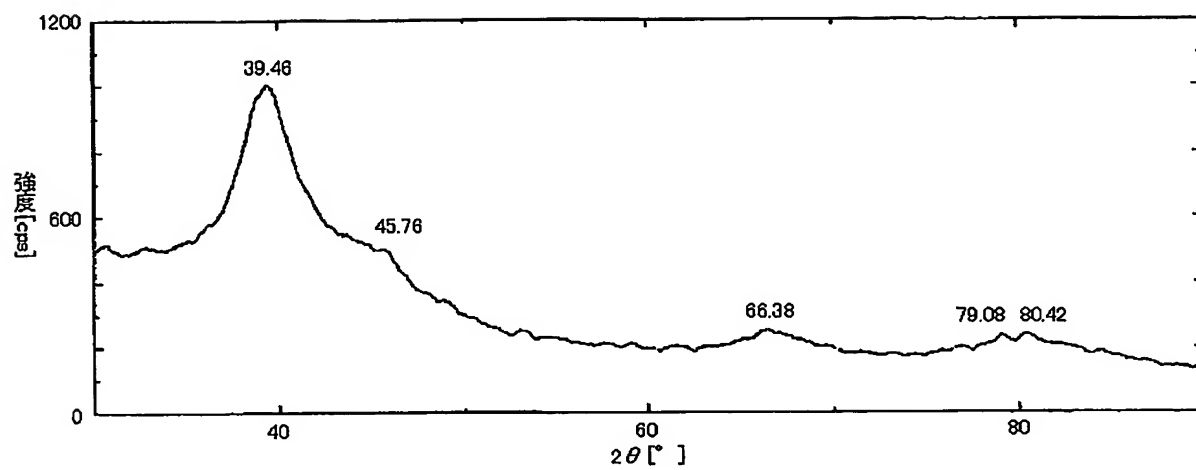


図 2

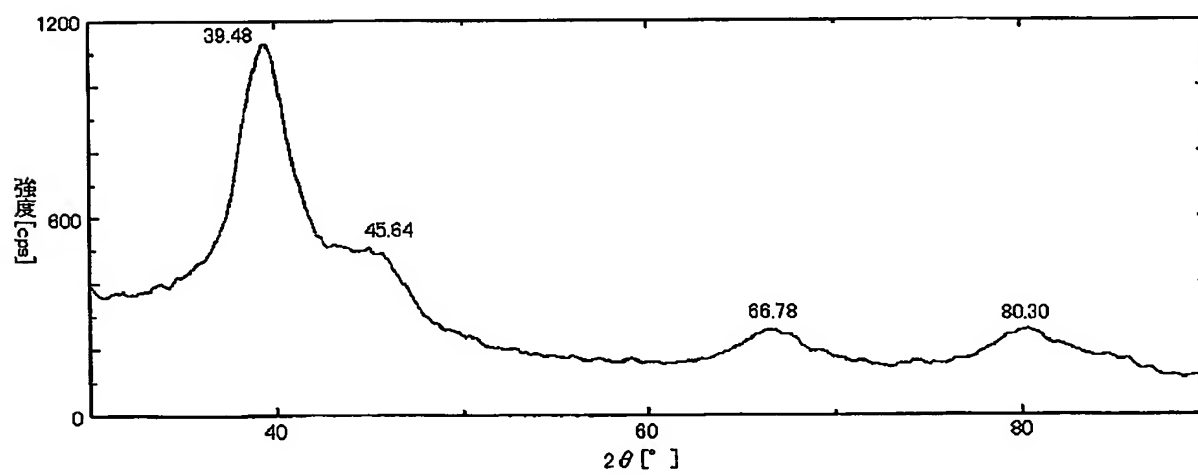


図 3

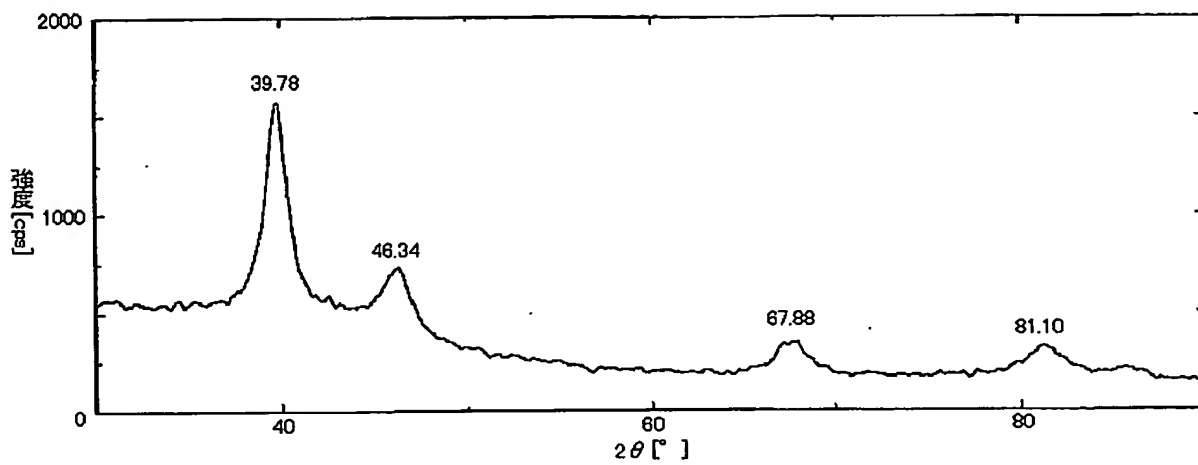
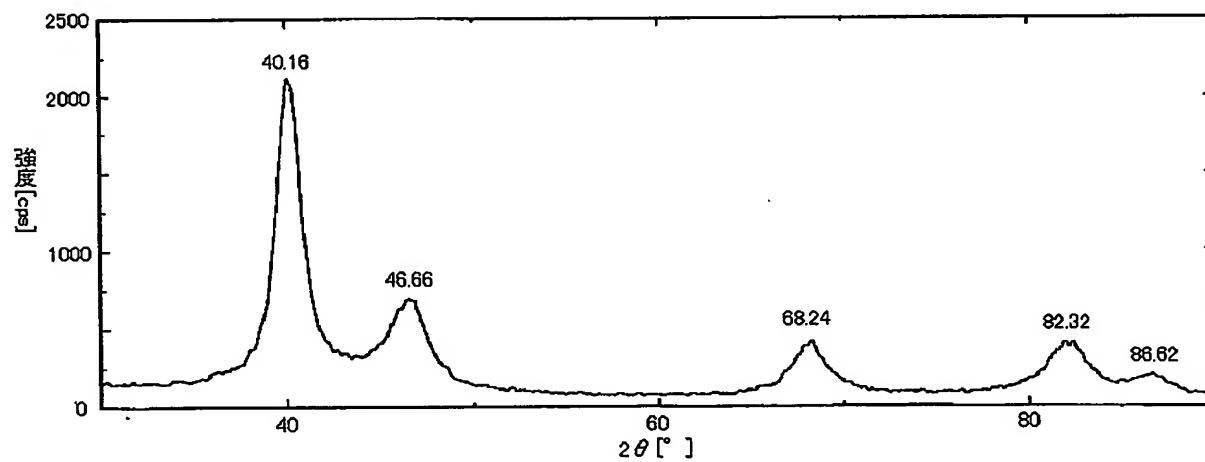


図 4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/13708

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J23/44, B01J37/16, C07C51/21, C07C57/045, B22F9/24,  
B22F1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/83299 A2 (CELANESE INTERNATIONAL CORP.), 24 October, 2002 (24.10.02), Claims 9, 40; examples & EP 1377372 A2 & US 2002/151747 A1	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 January, 2004 (26.01.04)

Date of mailing of the international search report  
10 February, 2004 (10.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J23/44, B01J37/16, C07C51/21, C07C57/045,  
B22F9/24, B22F1/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 02/83299 A2 (CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION), 2002. 10. 24, 請求項9, 請求項40, 実施例 & EP 1377372 A2 & US 2002/151747 A1	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 01. 2004

国際調査報告の発送日

10. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子

4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416